

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126271

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

C07F 7/12  
·B01J 31/22  
C07F 7/14  
// C07B 61/00

(21)Application number : 05-270278

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1993

(72)Inventor : KUBOTA TORU  
YAMAMOTO AKIRA  
ENDO MIKIO

## (54) PRODUCTION OF HALOPROPYLDIMETHYLCHLOROSILANE AND ITS CATALYST FOR SYNTHESIS

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for easily producing a halopropyldimethylchlorosilane in an industrial scale and in a high yield, and to provide a catalyst applicable in it.

CONSTITUTION: A halopropyldimethylchlorosilane of  $X(CH_2)_3Si(CH_3)_2Cl$  is produced by reacting dimethylchlorosilane with a halogenated allyl compound of  $XCH_2CH=CH_2$  (wherein, X is chlorine, bromine or iodine) in the presence of an iridium complex of  $[Ir(R)Y]_2$  (wherein, R is a diene compound, Y is chlorine, bromine or iodine).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2938731

[Date of registration] 11.06.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
  - 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
  - 3.In the drawings, any words are not translated.
- 

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Dimethyl chlorosilicane and the following type [I]

XCH<sub>2</sub> CH=CH<sub>2</sub> [I]

(X is the following formula [II] about the allyl halide compound shown by chlorine, bromine, or iodine).

2 [II]

It is the manufacture approach of the halo propyl dimethyl chlorosilicane characterized by making it react under existence of the iridium complex in which (R is shown by the diene compound and Y is shown by chlorine, bromine, or iodine).

[Claim 2] The following type [II]

2 [II]

It is the catalyst for halo propyl dimethyl chlorosilicane composition characterized by for (R being shown by the diene compound and showing Y by chlorine, bromine, or iodine).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-126271

(43)公開日 平成7年(1995)5月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 07 F 7/12

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

M

K

R

B 01 J 31/22

X 8017-4G

C 07 F 7/14

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-270278

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(22)出願日 平成5年(1993)10月28日

(72)発明者 久保田 透

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72)発明者 山本 昭

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74)代理人 弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ハロプロピルジメチルクロロシランの製造方法およびその合成用の触媒

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 ハロプロピルジメチルクロロシランを工業的に容易に、かつ高収率で製造することができる方法を提供し、その際に使用できる合成触媒を見いだす。

【構成】 ジメチルクロロシランとハロゲン化アリル化合物 $X\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$  ( $X$ は塩素、臭素またはヨウ素)とを、イリジウム錯体 $[\text{Ir}(\text{R})\text{Y}]_2$  ( $\text{R}$ はジエン化合物、 $\text{Y}$ は塩素、臭素またはヨウ素)の存在下で反応させて、ハロプロピルジメチルクロロシラン $X(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ を製造する。

1

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメチルクロロシランと下記式〔I〕  
 $XCH_2-CH=CH_2$  〔I〕  
 (Xは塩素、臭素またはヨウ素)で示されるハロゲン化  
 アリル化合物とを、下記式〔II〕  
 $[Ir(R)Y]_2$  〔II〕  
 (Rはジエン化合物、Yは塩素、臭素またはヨウ素)で  
 示されるイリジウム錯体の存在下で反応させることを特  
 徴とするハロプロピルジメチルクロロシランの製造方  
 法。

【請求項2】 下記式(II)

[Ir(R)Y]<sub>2</sub> [II]  
 (Rはジエン化合物、Yは塩素、臭素またはヨウ素)で  
 示されることを特徴とするハロプロピルジメチルクロロ  
 シラン合成用の触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】  
【産業上の利用分野】本発明は、シランカップリング剤の合成中間体あるいはシリコーンオイルの変性材料として有用なハロプロビルジメチルクロロシランの製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】ハロプロビルクロロシラン化合物は、シリランカップリング剤の合成中間体あるいはシリコーンオイルの変性材料として使用されている。この化合物はハロゲン化アリル化合物と、ハイドロジェンクロロシラン類、例えばトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシランとの反応によって合成される。その際、触媒には白金含有化合物またはロジウム含有化合物が使用される。

【0003】白金含有化合物を使用したときのハロプロピルクロロシラン化合物の製造方法は、例えば米国特許第2823218号明細書、同3814730号、同3715334号、同3516946号、同3474123号、同3419593号、同3220922号、同3188299号、同3178464号、同3159601号明細書に記載されている。ロジウム含有化合物を使用したときの製造方法は、例えば米国特許第3296291号明細書、同3564266号明細書に記載されている。しかしながら白金含有化合物またはロジウム含有化合物を使用すると、副生成物の発生が多くなり、目的物質であるハロプロピルクロロシラン化合物の収率は20～70%程度とかなり低くなってしまう。

【0004】更に前記製造方法で、原料のハイドロジエンクロロシラン類がジメチルクロロシランの場合、ハロプロピルクロロシラン化合物とするとハロプロピルジメチルクロロシランが造られるが、ハロプロピルジメチルクロロシランの収率は、他のハロプロピルクロロシラン化合物の収率と比較して特に低い。ハロプロピルジメチルクロロシランはシランカップリング剤の合成中間体あ

るいはシリコーンオイルの変性材料として有効であるにもかかわらず、製造効率が極めて悪いので実際に造られたことは極端に少ない。

{0005}

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、ハロプロピルジメチルクロロシランを工業的に容易に、かつ高収率で製造することができる方法を提供し、その製造に使用できる合成用の触媒を見いだすことを目的とする。

10 [0006]

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明のハロプロピルジメチルクロロシランの製造方法はジメチルクロロシランと下記式〔I〕

$$XCH_2-CH=CH_2 \quad (I)$$

で示されるハロゲン化アリル化合物とを、下記式(II)

$$[\text{Ir}(\text{R})\text{Y}]_2 \quad (\text{II})$$

で示されるイリジウム錯体の存在下で反応させ、ハロプロピルジメチルクロロシランを得るものである。

【0007】化学式〔I〕で示されるハロゲン化アリル化合物は、具体的には塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリルである。〔I〕式中のXは塩素、臭素またはヨウ素を示す。ハロゲン化アリルの量はジメチルクロロシラン1モルに対して0.9モル以上5.0モル以下、好ましくは1.0モル以上2.0モル以下が望ましい。

【0008】化学式〔II〕で示されるイリジウム錯体は、具体的にはジ- $\mu$ -クロロビス(カ-1, 3-ブタジエン)ニイリジウム、ジ- $\mu$ -ブロモビス(カ-1, 3-ブタジエン)ニイリジウム、ジ- $\mu$ -ヨードビス(カ-1, 3-ブタジエン)ニイリジウム、ジ- $\mu$ -ク

30 ロロビス(カ-1, 3-ヘキサジエン)ニイリジウム、ジ-ム-ブロモビス(カ-1, 3-ヘキサジエン)ニイリジウム、ジ-ム-ヨードビス(カ-1, 3-ヘキサジエン)ニイリジウム、ジ-ム-クロロビス(カ-1, 3-シクロヘキサジエン)ニイリジウム、ジ-ム-ブロモビス(カ-1, 3-シクロヘキサジエン)ニイリジウム、ジ-ム-ヨードビス(カ-1, 3-シクロオクタジエン)ニイリジウム、ジ-ム-ブロモ

40 ピス(カ-1, 3-シクロオクタジエン)ニイリジウム、ジールーヨードビス(カ-1, 3-シクロオクタジエン)ニイリジウム、ジールークロロビス(カ-1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム、ジーループロモビス(カ-1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム、ジールーヨードビス(カ-1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム、ジールークロロビス(カ-ノルボルナジエン)ニイリジウム、ジーループロモビス(カ-ノルボルナジエン)ニイリジウム、ジールーヨードビス(カ-ノルボルナジエン)ニイリジウムが挙げられる。

50 [II]式中のRはジエン化合物であり、具体的には1, 3-ブタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-シク

ロヘキサジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエンである。Yは塩素、臭素またはヨウ素を示す。

【0009】ハロプロピルジメチルクロロシラン合成用の触媒は、化学式〔II〕で示されるイリジウム錯体である。イリジウム錯体の使用量は、反応温度、時間、圧力等により左右されるが、ジメチルクロロシラン1モルに対し、イリジウム原子として $10^{-5}$ モル以上 $10^{-2}$ モル以下、好ましくは $10^{-4}$ モル以上 $10^{-3}$ モル以下が望ましい。使用量が $10^{-2}$ モルを越えても、コスト面以外に特に問題はないが、 $10^{-5}$ モルに満たない場合、反応性が極端に低くなる。

【0010】ハロプロピルジメチルクロロシランは、具体的にはクロロプロピルジメチルクロロシラン、プロモプロピルジメチルクロロシラン、ヨードプロピルジメチルクロロシランである。

【0011】通常、ジメチルクロロシランとハロゲン化アリル化合物からハロプロピルジメチルクロロシランを製造する反応は、無溶媒で行なわれる。しかし目的に応じ、反応に関与しない溶媒、例えばトルエン、キシリソ、テトラヒドロフラン、ヘキサンを使用してもかまわない。反応条件は特に限定されるものではないが、常圧または加圧下での圧力を応じて、0~200°C、好ましくは30~100°Cが望ましい。反応時間は、上記圧力、温度、使用触媒量に応じて調整される。通常、常圧において温度30~100°Cでジメチルクロロシランとハロゲン化アリル化合物を反応させた場合、反応は1~5時間で速やかに終了する。

#### 【0012】

【作用】触媒にイリジウム錯体を用いてジメチルクロロシランとハロゲン化アリル化合物とを反応させると、イリジウム錯体が副反応を抑制し、ハロプロピルジメチルクロロシランは生成しやすくなる。ジメチルクロロシランとハロゲン化アリル化合物が効率良く反応し、ハロプロピルジメチルクロロシランが高収率で得られる。

#### 【0013】

【発明の効果】本発明の製造方法によると、工業的スケールでハロプロピルジメチルクロロシランが容易にかつ高収率で得られるようになった。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

#### 【0015】実施例1

搅拌機、還流冷却器、温度計及び適化ロートを備えた $100\text{mL}$ のフラスコ中に塩化アリル $80.3\text{g}$ (1.05モル)及びジーヌークロロビス(カ-1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム $16.8\text{mg}$ ( $2.5 \times 10^{-4}$ モル)を加えた後、搅拌しながら加熱して35°Cまで上昇させた。この中に、ジメチルクロロシラン $94.6\text{g}$ (1.0モル)を滴下ロートから1時間かけて滴下した。滴下中は反応温度を35~40°Cの範囲に保ち、滴下終了後、40°Cで1時間熟成した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析すると、ジメチルクロロシランは完全に消費されており、副反応によって生成するジメチルジクロロシラン等の副生成物はごくわずかであった。この反応液を減圧蒸留すると、沸点75~77°C/ $22\text{mmHg}$ の留分としてクロロプロピルジメチルクロロシラン $154.9\text{g}$ を得た。収率は90.5%であった。

#### 【0016】比較例

ジーヌークロロビス(カ-1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム $16.8\text{mg}$ ( $2.5 \times 10^{-4}$ モル)の代わりに、触媒として塩化白金酸六水和物 $25.9\text{mg}$ ( $5 \times 10^{-4}$ モル)のイソプロピルアルコール溶液を使用した。これ以外は実施例1と同様にして反応を行なった。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析すると、未反応のジメチルクロロシランが大量に存在していたので、さらに60°Cで2時間熟成した。反応液を再びガスクロマトグラフィーにより分析すると、ジメチルクロロシランはほぼ消失していたが、副反応により生成するジメチルジクロロシラン等の副生成物が大量に生成していた。この反応液を減圧蒸留すると、沸点75~77°C/ $22\text{mmHg}$ の留分としてクロロプロピルジメチルクロロシラン $36.3\text{g}$ を得た。収率は21.2%であった。

#### 【0017】実施例2

溶媒としてトルエン $100\text{mL}$ を添加したことを除いて、実施例1と同様にして反応を行なった。反応液を減圧蒸留すると、クロロプロピルジメチルクロロシラン $152.1\text{g}$ が得られた。収率は88.9%であった。

【0018】以上の結果より、塩化アリルとジメチルクロロシランとを反応させる場合、イリジウム錯体を触媒に使用すると、クロロプロピルジメチルクロロシランの収率が高くなることがわかった。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 幹夫  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

L19 ANSWER 55 OF 67 HCPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN  
ACCESSION NUMBER: 1995:717097 HCPLUS <<LOGINID::20080108>>  
DOCUMENT NUMBER: 123:340390

TITLE: Preparation of (halopropyl)dimethylchlorosilane and catalysts used in the preparation

INVENTOR(S): Kubota, Tooru; Yamamoto, Akira; Endo, Mikio

PATENT ASSIGNEE(S): Shinetsu Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

| PATENT NO.  | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|-------------|------|----------|-----------------|----------|
| JP 07126271 | A    | 19950516 | JP 1993-270278  | 19931028 |
| JP 2938731  | B2   | 19990825 |                 |          |

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1993-270278 19931028

OTHER SOURCE(S): CASREACT 123:340390; MARPAT 123:340390

AB (Halopropyl)dimethylchlorosilane, useful as an intermediate for silane coupling agents and as a modifier for silicone oils (no data), is prepared by treatment of Me<sub>2</sub>SiHCl with XCH<sub>2</sub>CH:CH<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) in the presence of [IrRY]<sub>2</sub> (R = diene; Y = Cl, Br, I). Me<sub>2</sub>SiHCl was added dropwise to a mixture of allyl chloride and di-m-chlorobis(h<sub>4</sub>-1,5-cyclooctadiene)diiridium at 35-40° over 1 h and left at 40° for 1 h to give 90.5% (3-chloropropyl)dimethylchlorosilane.

IT 12112-67-3, Di-m-chlorobis(h<sub>4</sub>-1,5-cyclooctadiene)diiridium

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(preparation of (halopropyl)dimethylchlorosilane in presence of Ir catalysts)

RN 12112-67-3 HCPLUS

CN Iridium, di-m-chlorobis[(1,2,5,6-h)-1,5-cyclooctadiene]di- (CA INDEX NAME)

